

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57—205437

⑫ Int. Cl.³
 C 08 L 35/06
 // C 08 K 5/13

識別記号 廷内整理番号
 7308—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月16日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 熱的に安定化された樹脂組成物

⑮ 特願 昭56—90546
 ⑯ 出願 昭56(1981)6月12日
 ⑰ 発明者 阿部充雄
 四日市市生桑町1642—48
 ⑱ 発明者 馬渡政明
 鈴鹿市加佐登町650—1
 ⑲ 発明者 勝木延行

四日市市森カ山町1
 ⑳ 発明者 五十嵐勝利
 四日市市森カ山町1
 ㉑ 発明者 神谷明
 四日市市桜台2—5—436
 ㉒ 出願人 日本合成ゴム株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24
 号

明細書

1. 発明の名称

熱的に安定化された樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 防水マレイン酸を5~35重量%含有する
 スチレン-防水マレイン酸共重合体100重量
 部に対し、
 例エステル基を有するフェノール化合物、
 エステル基を有するテオ化合物あるいはアル
 コキシフェノールから選ばれた少なくとも1
 種の化合物を0.01~50重量部配合してなる
 熱的に安定化されたスチレン-防水マレイン
 酸共重合体組成物。
 (2) エステル基を有するフェノール化合物が、
 分子中に式(I)で表わされる基を含有する化合
 物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。



(式中、R'、R''は水素またはC₁~₁₀のアルキル基、

AはC₁~₁₀のアルキレン基であり、置換基と

して を有していてもよい。)

(3) エステル基を有するテオ化合物が、式(II)或
 は式(III)で表わされる化合物である特許請求
 の範囲第1項記載の組成物。



(式中、R₁、R₂はC₁~₁₀のアルキレン基、
 R₃、R₄はC₁~₁₀のアルキル基であり、置

換基として を有していても
 よい。)

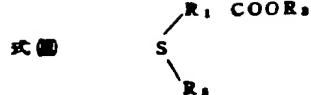
-OR₁(R₁はC₁~₁₀のアルキル基)であり、残りは水素またはC₁~₁₀のアルキル基)

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱的に安定化されたステレンー無水マレイン酸共重合体樹脂組成物に関する。

従来より自動車部品、家電製品部品として使用されている熱可塑性樹脂には高い耐熱性が要求されてきた。この要求に応える高い耐熱性を有する熱可塑性樹脂の一つとしてステレンー無水マレイン酸共重合体があるが、ステレンー無水マレイン酸の交互共重合体は非常に高い耐熱性を有するものの流動性、熱安定性が悪い。流動性、熱安定性を改良する目的で、無水マレイン酸含率の少ないステレンー無水マレイン酸非等モルランダム共重合体が提供されている。

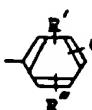
しかしながら、該ステレンー無水マレイン酸共重合体でもなお熱安定性が不充分ため、高温で成形される成形品、例えば射出成形で得られた成形品は成形外観が悪く使用分野に大きな制限があつた。



(式中、R₁、R₂は式(1)と同じ、R₃は水素、

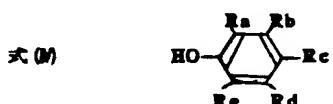


り、置換基として -C6H3(R)-OH を有して



いてもよい。)

(4) アルコキシフェノールが式(4)で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。



(式中、Ra~Rdのうち少なくとも1つは

発明者等はステレンー無水マレイン酸共重合体の熱安定性を改良する事が工業的に多大のメリットがある事に鑑み試験研究を続けていたところ、特定の官能基を有する化合物を添加することにより熱安定性が大巾に改良されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(A) 無水マレイン酸を5~35重量%含有するステレンー無水マレイン酸共重合体100重量部に対し

四エステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するテオ化合物あるいはアルコキシフェノールから選ばれた少なくとも1種の化合物を0.001~5.0重量部配合してなり、熱安定性に優れた樹脂組成物を提供するものである。

組成物は、その形態は特に制限ないが、一般にはステレンー無水マレイン酸共重合体と、上記(A)に特定した化合物を配合し、十分に混合した後、エクストルーダー等により造粒したペレ

ット状物とし、射出成形、シート押出、異形押出、真空成形等による成形材料となる。

基材である(A)のステレンー無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含率は5~35重量%であり、好ましくは5~20重量%である。5重量%未満であると共重合体中の耐熱性が充分に改善されない。無水マレイン酸含率の高いところでは本発明の目的とする添加効果が充分に発揮されない。

熱安定性改良の目的で添加する化合物としては、エステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するテオ化合物およびアルコキシフェノールであるが、これらのうちエステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するテオ化合物が特に好ましい。

ここにエステル基を有するフェノール化合物としては、ビス-(3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-(1-ブチルフェニル)-ブチリントアシド)グリコールエステル、ヘキサメチレングリコールビス(β-(3,5-ジ-1-

用する事も出来る。

その使用量は(内)の共重合体100重量部に対して0.001~5.0重量部、好ましくは0.01~2.0重量部である。0.001重量部未満では熱安定性は改良されない。又5.0重量部を越えると共重合体の着色がひどくなる場合があり、又使用量を多くしても効果の向上は少なく経済的ではない。

本発明の上記化合物はヒドロキシル基を有する他の特定の化合物と併用することも出来る。

ヒドロキシル基を有する他の特定の化合物としては、例えば2,6-ジマークレゾール、4,4'-チオービス(3-メチル-6-ヒドロキシフェノール)、4,4'-ブチリデンーピス(3-メチル-6-ヒドロキシフェノール)、2,2'-メチレンーピス(4-メチル-6-ヒドロキシフェノール)、ステレン化フェノール、1,1'-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,4-ジメチル-6-ヒドロキシフェノール、2,6-ビス

-(ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジマークレゾール-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、8-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジマークレゾールフェニル)プロピオネート、等がある。

エステル基を有するテオ化合物としては、アミルテオグリコレート、ジミリスチルテオグリコロピオネート、ジラウリルテオグリコロピオネート、ジステアリルテオグリコロピオネート、ジトリデシルテオグリコロピオネート、ジステアリルB,B'-チオグリコレート、2,2-テオ(ジエチル-ビス-3(3,5-ジマークレゾール-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ラウリルーステアリルテオグリコロピオネート、等がある。

またアルコキシフェノール化合物としてはP-メトキシフェノール、P-エトキシフェノール、等がある。

これらは単独又は2種以上の混合物として使

(2'-ヒドロキシ-3'-マークレゾール-5'-メチル-ベンジル)4-メチルフェノール、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-マークレゾール-ベンジル)サルファイド、4,4'-メチレンーピス(2,6-ジマークレゾールフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-マークレゾールフェノール)、2,6-ジマークレゾール-P-エチルフェノール、2,4,6-トリマークレゾールフェノール、2,2'-イソブチリデンーピス(4,6-ジメチルフェノール)、8-ナフトール、1-オキシ-3-メチル-4-イソブロピリデンビスフェノール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジマークレゾール-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、シクロヘキシルフェノール、2,2'-メチレンーピス(4-メチル-6-ヒドロキシフェノール)、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(8-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、P-フェニル

フェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-マークレゾールフェニル)ブタン、2,2'-メチレンーピス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)等があり、これらの中の1種又は2種以上を使用することが出来る。その使用量は特に限定されないが共重合体の熱安定性の面から本発明で添加する化合物の使用量以下が好ましい。

本発明の組成物には、滑剤:例えばパラフィンワックス、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、ヨーブチルステアレート、ケトンワックス、オクタルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド;

難燃剤:例えば酸化アンチモン、水硬性アルミニウム、ほう酸亜鉛、トリクロジルホスフェート、塩素化パラフィン、テトラブロモブタン、

ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA；

荷電防止剤：例えばステアロアミドプロビルジメチル-ヨーヒドロキシエチルアンモニウムニトレーント；

着色剤：例えば酸化チタン、カーボンブラック、その他の無機、有機顔料；

充てん剤：例えば炭酸カルシウム、タレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン纖維等を必要に応じて添加してもよい。

又本発明の樹脂組成物は必要に応じ他の樹脂例えばABS樹脂、MBS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、又前記樹脂以外にNBR、アクリルゴム等を1種類以上任意の割合で混合して成形材料として使用することができる。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

尚、本発明の組成物基材の重合体は以下の方

法により重合した。

重合体の製造

攪拌釜置付ステンレス反応器にステレン132.6g、無水マレイン酸10.7gを仕込んだ。窒素で内部の空気を置換したのちジャケットにオイル(110°C)を入れて加熱した。反応器内温が80°Cに達したところで無水マレイン酸20.9.6g、トルエン141.2gからなる溶液を流量可変式連続添加装置を使用してステレンの重合転化率に無水マレイン酸溶液の添加率が一致する様に添加した。一方無水マレイン酸溶液の添加開始と同時にベンゾイルパーオキサイド1.5g、トルエン17.2gからなる溶液を1.6mL/時の速さで添加した。無水マレイン酸溶液の添加開始から13時間後のステレンの重合転化率は91%であつた。

得られた重合体溶液から残留モノマー及び無機を減圧下で除き乾燥し重合体を得た。

実施例-1

前記重合体100重量部とヨーオクタデシル

-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*ト*-ブチルフェニル)プロピオネート0.5重量部をヘンシエルミキサーで十分に混合した後、メント付押出機にて造粒しペレット状の重合体を得た。このペレット状重合体を乾燥した後、射出成形機中260°Cで20分間滞留した後に成形品を得た。その成形品の成形外観を観察しフラクシニの発生の有無を調べた。結果を第1表に示した。

実施例-2～3

実施例-1のヨーオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*ト*-ブチルフェニル)プロピオネートの使用量を第1表に示した様に代えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

実施例4～6

実施例-1のヨーオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*ト*-ブチルフェニル)プロピオネートを第1表に示した様に代えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を

第1表に示した。

比較例-1

実施例-1でヨーオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*ト*-ブチルフェニル)プロピオネートを使用しなかつた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

比較例-2～9

実施例-1でヨーオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*ト*-ブチルフェニル)プロピオネートを第1表に示した様に代えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

第 1 表

| | 化 合 物 名 | 添 加 量 〔重量部〕 | 成形品外観 評価結果* |
|---------|---|----------------|----------------|
| 実施例 - 1 | ローオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート | 0.5 | ◎ |
| 実施例 - 2 | ローオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート | 0.05 | ◎ |
| 実施例 - 3 | ローオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート | 2 | ◎ |
| 実施例 - 4 | P-メトキシフェノール | 0.5 | ○ |
| 実施例 - 5 | ジラクリルテオジプロピオネート | 0.5 | ◎ |
| 実施例 - 6 | P-メトキシフェノール/ローオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート 0.25/0.25 | 0.25/0.25 | ◎ |
| 比較例 - 1 | — | 0 | × |
| 比較例 - 2 | 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール) | 0.5 | × |
| 比較例 - 3 | N,N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン | 0.5 | △ |
| 比較例 - 4 | 4,4'-チオビス(3-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール) | 0.5 | × |
| 比較例 - 5 | 2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-p-クレゾール | 0.5 | × |
| 比較例 - 6 | 2-メルカプトベンズイミダゾール | 0.5 | × |
| 比 例 - 7 | 2,5-ジ- <i>t</i> -ブチルヒドロキノン | 0.5 | × |
| 比較例 - 8 | 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ク(α-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン | 0.5 | × |
| 比較例 - 9 | 4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール) | 0.5 | △ |

* ◎: フラッシュが全く無い ○: 少しフラッシュがある △: フラッシュが多い ×: フラッシュが非常に多い